



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 06 004 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 01 B 15/10**  
B 01 J 2/16  
C 11 D 3/395

②1 Aktenzeichen: 195 06 004.0  
②2 Anmeldetag: 22. 2. 95  
④3 Offenlegungstag: 29. 8. 96

DE 195 06 004 A 1

⑦1 Anmelder:  
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Bewersdorf, Martin, Dr., 63571 Gelnhausen, DE;  
Bertsch-Frank, Birgit, Dr., 79613 Rheinfelden, DE;  
Lieser, Thomas, Dr., 63457 Hanau, DE

⑤4 Umhüllte teilchenförmige Persauerstoffverbindungen und sie enthaltende Mittel

⑤7 Die Erfindung betrifft teilchenförmige, mit einer oder mehreren Stabilisierungskomponenten umhüllte Persauerstoffverbindungen, wie Natriumpercarbonat, sowie diese Stoffe enthaltende Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel.

Erfindungsgemäß enthält die Umhüllung von Persauerstoffverbindungen als Stabilisierungskomponente ein Mg-, Ca- oder Zn-Salz einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure, vorzugsweise ein Mg-Salz einer Hydroxy- oder Aminocarbonsäure oder einer Hydroxy- oder Amino-phosphonsäure. Die Stabilisierungswirkung übertrifft diejenige strukturähnlicher bekannter Stabilisatoren.

DE 195 06 004 A 1

Die Erfindung richtet sich auf umhüllte teilchenförmige Persauerstoffverbindungen und sie enthaltende Mittel. Bei den Persauerstoffverbindungen handelt es sich um solche, welche in wäßriger Phase Wasserstoffperoxid freisetzen, insbesondere um Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ . Die Umhüllung der einzelnen Teilchen der Persauerstoffverbindung dient der Erhöhung der Lagerstabilität in Gegenwart von in Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel enthaltenen weiteren Komponenten.

In wäßriger Phase Wasserstoffperoxid abgebende Persauerstoffverbindungen, wie insbesondere Perborate und Natriumpercarbonat, finden als Aktivsauerstoffkomponenten in Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln Verwendung. Die Lagerstabilität der Aktivsauerstoffverbindung, und dies trifft in besonderem Maße auf Natriumpercarbonat zu, ist in derartigen Mitteln in warm-feuchter Umgebung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mittel ohne besondere Stabilisierung vielfach ungenügend. Um diesem Mangel abzuweichen, werden oft bereits während der Herstellung der Persauerstoffverbindung Stabilisatoren zugesetzt und/oder stabilisierend wirkende Komponenten in Form einer ein- oder mehrschichtigen Umhüllung auf die teilchenförmige Persauerstoffverbindung aufgebracht.

Zur Stabilisierung von Persauerstoffverbindungen, wie Natriumpercarbonat, durch Aufbringen einer Umhüllung, wurden bereits unterschiedlichste Stoffe vorgeschlagen. So ist es beispielsweise lange bekannt, teilchenförmige Persauerstoffverbindungen mit einer Natriumwasserglaslösung zu besprühen und anschließend zu trocknen; die erzielte Stabilisierung genügt aber den heute an solche Produkte gestellten Anforderungen nicht mehr. Bekannt geworden sind auch zahlreiche Verfahren zur wirksamen Stabilisierung von Natriumpercarbonat unter Verwendung von Borverbindungen, wie Borsäuren, Boraten und Perboraten; trotz teilweise guter Stabilisierungswirkung zeigt der Markt aber zunehmend Interesse an borfrei stabilisierten Persauerstoffverbindungen. Eine weitere Alternative zur Stabilisierung von Natriumpercarbonat durch Umhüllung besteht darin, eine gemischte Verbindung auf der Basis von Natriumcarbonat mit anderen Mineralsalzen, wie Natriumbicarbonat und/oder Natriumsulfat zu verwenden oder ein Gemisch aus Natriumcarbonat, Natriumsulfat und einem Natriumsilikat — siehe DE-Patentschrift 26 22 610.

Eine weitere Gattung von Hüllkomponenten ist aus der US-Patentschrift 4,325,933 bekannt: Die Stabilisierung erfolgt hiernach durch Behandlung des Natriumpercarbonats mit einer wäßrigen Lösung eines Erdalkalimetallsalzes, vorzugsweise Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid. Die stabilisierende Wirkung wird in diesem Dokument damit erklärt, daß Magnesiumcarbonat gebildet und damit der hygroskopische Charakter des Natriumpercarbonats gemindert wird. Es zeigte sich jedoch, daß derartig stabilisierte Produkte in zeolithhaltigen Waschmitteln über keine ausreichende Lagerstabilität verfügen.

Eine zweischichtige Umhüllung aktiver Substrate, darunter Persauerstoffverbindungen aus der Reihe der Percarbonate, Perphosphate, Perborate, Permonosulfate und Percarboxylate lehrt die WO 93/24604: Bei der ersten Hüllschicht handelt es sich um ein Alkalimetallcarbonat oder -bicarbonat, bei der abschließenden Um-

hüllung um ein Metallsalz einer anorganischen Säure. Zur Ausbildung der zweiten Hüllschicht werden Sulfate, Phosphate oder Carbonate von Metallen der zweiten und dritten Gruppe des Periodensystems, insbesondere Magnesium-, Zink- oder Aluminiumsalze, bevorzugt. Magnesiumsulfat ist auch ein wesentlicher Bestandteil der ein- oder mehrschichtigen Umhüllung von Natriumpercarbonat gemäß EP-A 0 623 553: Die Umhüllung enthält ein Silikat, Magnesiumsulfat und ein Alkalimetallsalz aus der Reihe der Carbonate, Bicarbonate und Sulfate. Bei zweischichtiger Ausbildung der Hüllschicht gemäß EP-A 0 623 553 wird als wesentlich erachtet, daß Magnesiumsulfat als äußere Hüllschicht anwesend ist. Eine ganz ähnliche Zusammensetzung der Umhüllung von Natriumpercarbonat ist aus der DE-OS 43 24 104 bekannt geworden: Außer Soda und einem Silikat enthält die Umhüllung ein Magnesiumsalz aus der Reihe der Salze der Schwefelsäure, Salzsäure und Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen; gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Umhüllung zweischichtig, wobei die innere Schicht das Magnesiumsalz enthält.

Die stabilisierte Natriumpercarbonat-Zusammensetzung gemäß EP-B 0 407 189 enthält als stabilisierende Bestandteile (A) mindestens eine gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder alicyclische Mono- oder Dicarbonsäure mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder deren Salze und (B) mindestens einen Bestandteil aus der Reihe der Sulfate, Nitrate und Silikate der Alkali- und Erdalkalimetalle, wobei mindestens eine der Komponenten (A) und (B) einen Überzug bildet. Sowohl die Komponente (A) als auch die Komponente (B) kann in Form des Magnesium- oder Calciumsalzes vorliegen. Wie aus den Beispielen dieses Dokuments hervorgeht, ist der stabilisierende Effekt offensichtlich auf die Kombination eines Magnesiumsalzes mit einer hydrophobierend wirkenden Komponente zurückzuführen. Die hydrophobe Komponente führt zu einem entsprechend hohen CSB-Wert (chemischer Sauerstoffbedarf), was aus ökologischen Gründen als nachteilig angesehen wird.

Eine weitere Möglichkeit, Natriumpercarbonat durch Aufbringen einer Hüllschicht zu stabilisieren, besteht darin, als Hüllkomponente ein Alkalimetallcitrat zu verwenden — EP-A 0 546 815. Obgleich Natriumcitrat als Hüllkomponente eine befriedigende Lagerstabilität von Natriumpercarbonat bewirkt, besteht sehr wohl ein Interesse darin, die Stabilität weiter zu erhöhen.

Bekanntlich lassen sich Persauerstoffverbindungen auch bereits während ihrer Herstellung stabilisieren. Beispielsweise lehrt die US-Patentschrift 4,409,197 ein Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat aus Soda und Wasserstoffperoxid, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines Chelatkomplexe bildenden Phosphonats und eines Magnesiumsalzes, wie Mg-Sulfat oder Mg-Chlorid, erfolgt. Eine alternative Stabilisierung von Natriumpercarbonat während des Herstellungsprozesses unter Verwendung von Polymeren auf der Basis von Hydroxycarbonsäuren oder deren Salzen, darunter auch Erdalkalimetallsalzen, lehrt die EP-A 0 021 498. Obgleich die in dem genannten Dokument beschriebenen Produkte zusätzlich eine Umhüllung aus anorganischen Salzen aufweisen können, ist darauf hinzuweisen, daß sich die zur Komplexbildung befähigte Hydroxyl- und Carboxylgruppen aufweisende polymere Verbindung nicht in der Umhüllung befindet. Die Stabilität von Natriumpercarbonat, hergestellt gemäß EP-A 0 021 498 oder US 4,409,197, genügt nicht den heutigen Stabilitätsanforderungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß,

eine weitere Alternative zur Stabilisierung von teilchenförmigen Persauerstoffverbindungen, insbesondere Natriumpercarbonat, aufzuzeigen, wobei von der bekanntermaßen guten Wirksamkeit von Erdalkalimetallsalzen als Bestandteil der Umhüllung Gebrauch gemacht werden sollte. Zudem sollte die Umhüllung bei hoher Stabilisatorwirksamkeit eine möglichst gute biologische Abbaubarkeit organischer Hüllkomponenten gewährleisten.

Gefunden wurden umhüllte teilchenförmige Persauerstoffverbindungen aus einem Kern aus einer Persauerstoffverbindung und einer ein- oder mehrschichtigen Umhüllung aus einer oder mehreren Hüllkomponenten, wobei eine Hüllkomponente ein Salz einer organischen Säure ist, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Umhüllung ein Magnesium-, Calcium- oder Zinksalz, vorzugsweise ein Magnesiumsalz, einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure enthält. Bei den Chelatkomplexe bildenden Säuren mit mehr als einer sauren Gruppe können alle, zumindest muß aber ein Teil der sauren Gruppen in Form eines Salzes von Mg-, Ca- oder Zn vorliegen.

Eingesetzt werden können beliebige teilchenförmige Persauerstoffverbindungen, welche in Gegenwart von Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen. Infrage kommen somit Persauerstoffverbindungen, welche per se eine Peroxostruktur enthalten oder ein Wasserstoffperoxidaddukt einer organischen oder anorganischen Verbindung darstellen. Beispielhaft zu nennen sind Persauerstoffverbindungen sowie Hydrate derselben aus der Reihe der Alkalimetallpercarbonate, Alkali- und Erdalkalimetallperborate, wie Natriumperborat-monohydrat und Natriumperborat-tetrahydrat, Alkalimetallpersilikate, Alkalimetallperphosphate und -perpyrophosphate, Alkalimetallmonopersulfate, Alkali- und Erdalkalimetallperoxide sowie  $H_2O_2$ -Addukte an stickstoffhaltige organische Verbindungen, wie Harnstoff. Die erfindungsgemäße Umhüllung eignet sich auch zur Erhöhung der Lagerstabilität von pulverförmigen Wasserstoffperoxidaddukten an Kieselsäuren und Silikate. Besonders bevorzugt eignet sich die erfindungsgemäße Umhüllung zur Stabilisierung von Natriumpercarbonat der allgemeinen Formel  $2 NaCO_3 \cdot 3 H_2O_2$ .

Die Umhüllung erfindungsgemäßer teilchenförmiger Persauerstoffverbindungen enthält in einer oder mehreren Schichten ein oder mehrere Salze, wobei mindestens ein Mg-, Ca- oder Zn-Salz einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure anwesend sein muß. Die Chelatkomplexe bildende Säure kann nieder- oder hochmolekular sein und weist mindestens eine, vorzugsweise aber zwei oder mehr saure Gruppen auf, insbesondere Carboxyl- oder Phosphonatgruppen auf. Außer der oder den Säuregruppen enthalten bevorzugte saure Chelatkomplexbildner zusätzlich eine oder mehrere Hydroxyl- oder Aminogruppen; bei bevorzugten sauren Chelatbildnern handelt es sich somit um Stoffe aus der Reihe der Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Hydroxyphosphonsäuren und Aminophosphonsäuren.

Unter den Hydroxycarbonsäuren sind beispielhaft zu nennen: Glykolsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Gluconsäure und andere Zuckersäuren, durch Oxidation von Oligo- oder Polysacchariden erhaltene Hydroxyl- und Carboxylgruppen enthaltende oligomere oder polymere Derivate der Oligo- oder Polysaccharide sowie Hydroxyl- und Carboxylgruppen enthaltende synthetische Polymere und Copolymere, wie etwa Polymere von  $\alpha$ -Hydroxyacrylsäure.

Bei den Aminocarbonsäure-Chelatkomplexbildnern

handelt es sich um  $\alpha$ -Aminosäuren, wie Glycin, vorzugsweise jedoch um sogenannte Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure.

Bei den Hydroxy- und Aminophosphonsäuren handelt es sich insbesondere um Verbindungen mit zwei oder mehr Phosphonsäuregruppen; beispielhaft genannt werden Hydroxyalkandiphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylphenosphonsäure), Alkyldiamintetra-(methylphenosphonsäure) und Dialkyldiaminopenta-(methylphenosphonsäure), wobei Alkylen bevorzugt für Etylen, 1,2- und 1,3-Propylen und 1,2- und 1,4-Butylen steht.

Außer dem erfindungsgemäßen Mg-, Ca- oder Zn-Salz einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure kann die Umhüllung in der gleichen oder in zusätzlichen Schichten weitere bekannte Hüllkomponenten, wie sie beispielsweise aus dem dargelegten Stand der Technik bekannt sind, enthalten. Bevorzugte Stoffklassen sind hierbei Sulfate, Carbonate, Bicarbonate, Borate, Perborate, Chloride und Silikate von Alkalimetallen und Magnesium.

Die Menge der auf der Persauerstoffverbindung festhaftenden Umhüllung macht im allgemeinen 0,5 bis 25 Gew.-% der Persauerstoffverbindung aus. Zwar ist es möglich, Partikel mit einer Umhüllung unter 0,5 Gew.-% oder oberhalb 25 Gew.-% herzustellen, jedoch weisen derartige Produkte im ersten Fall eine nur mäßige Lagerstabilität auf und im letzten Fall einen entsprechend der zunehmenden Menge an Hüllmaterial reduzierten Gehalt an Aktivsauerstoff. In bevorzugten umhüllten teilchenförmigen Persauerstoffverbindungen macht die Umhüllung insgesamt etwa 1 bis 15 Gew.-% der Persauerstoffverbindung aus, wobei diese Menge sich auf eine oder mehrere Schichten, insbesondere zwei Schichten, verteilt. Herstellungsbedingt können in der Umhüllung zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Salzen einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure auch Reaktionsprodukte dieser Salze mit übrigen Komponenten der Umhüllung enthalten sein.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäß umhüllten teilchenförmigen Persauerstoffverbindungen umfaßt eine zweischichtige Umhüllung, wobei eine Schicht ein erfindungsgemäßes Salz einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure und eine zweite Schicht ein Alkalimetallsilikat und zusätzlich mindestens ein Salz aus der Reihe der Alkalimetallsulfate, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallbicarbonate und Alkalimetallchloride enthält. Alkalimetall steht hierbei für Li, Na oder K, jedoch wird Natrium bevorzugt.

In der zuvor gewürdigten DE-OS 43 24 104 werden Chelatkomplexe bildende Aminopolycarbonsäuren oder Phosphonsäureverbindungen oder deren Salze als fakultative Bestandteile der Umhüllung genannt, jedoch lassen sich diesem Dokument keine Anregungen entnehmen, wonach Magnesium-, Calcium- oder Zinksalze dieser Stoffklassen sowohl allein als auch in Kombination mit anderen Stabilisatoren besonders wirkungsvoll stabilisierende Hüllkomponenten für Persauerstoffverbindungen darstellen.

Bei erfindungsgemäß umhülltem Natriumpercarbonat kann der Natriumpercarbonatkern hergestellt worden sein durch ein übliches Kristallisationsverfahren oder durch Umsetzung von teilchenförmigem Soda mit einer Wasserstoffperoxidlösung oder durch ein sogenanntes Wirbelschichtverfahren, wobei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Sodalö-

sung auf in einer Wirbelschicht befindliche Keime der Persauerstoffverbindung, welche kleiner sind als die herzustellenden Partikel, unter gleichzeitigem Verdampfen von Wasser aufgesprüht werden. Um die gleiche Lagerstabilität zu erhalten, genügt bei der Stabilisierung eines nach einem Wirbelschichtverfahren hergestellten Natriumpercarbonats im allgemeinen das Aufbringen einer dünneren Hüllschicht im Vergleich zu jener, welche auf ein durch Kristallisation hergestelltes Natriumpercarbonat aufgebracht werden muß. Ein bevorzugtes erfindungsgemäß umhülltes Natriumpercarbonat enthält in einer Schicht ein erfindungsgemäßes Magnesiumsalz in einer Menge zwischen 0,5 und 10 Gew.-% bei einschichtigem Hüllaufbau und zwischen 0,5 und 6 Gew.-% bei zweischichtiger Umhüllung, wobei die Menge der zweiten Schicht im Bereich zwischen 0,5 und 8 Gew.-% liegt; vorzugsweise enthält jede Schicht mindestens 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Persauerstoffverbindung, Hüllkomponenten.

Zu den in der Fachwelt häufig angewandten Verfahren zum Aufbringen einer Hüllschicht auf zu stabilisierende Produkte gehören Verfahren im Mischer, wobei das zu stabilisierende Produkt, gegebenenfalls nach Befuchten desselben, mit pulverförmigen Stabilisatoren behandelt wird, und sogenannte Wirbelschichtverfahren, wobei die Hüllkomponenten in Form einer wäßrigen Lösung auf das in der Wirbelschicht befindliche zu stabilisierende Produkt aufgesprüht und das hierbei eingebrachte Wasser gleichzeitig verdampft wird. Es wurde gefunden, daß die Umhüllung von Natriumpercarbonat mit den erfindungsgemäßen Hüllkomponenten in der Wirbelschicht zu einem Produkt mit einer wesentlich höheren Lagerstabilität führt als die Umhüllung in einem Mischer.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung umhüllter teilchenförmiger Persauerstoffverbindungen umfaßt das Aufsprühen einer oder mehrerer Hüllkomponenten in gelöster und/oder suspensierter Form enthaltender wäßriger Lösungen auf in einer Wirbelschicht befindliche zu umhüllende Partikel und Verdampfen von Wasser unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur von 30 bis 100°C. Erfindungsgemäß enthält eine der aufzusprühenden Lösungen oder Suspensionen ein Magnesium-, Calcium- oder Zinksalz einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure. Alternativ hierzu kann die erfindungswesentliche Verbindung in situ aus einer Lösung oder Suspension eines Mg-, Ca- oder Zn-Salzes oder des Hydroxids dieser Metalle und einer Lösung einer Chelatkomplexe bildenden Säure oder Alkalisalzes derselben gebildet werden, etwa durch Versprühen dieser Lösungen oder gegebenenfalls Suspensionen unter Verwendung einer Dreistoffdüse mit externer Mischung der versprühten Lösungen/Suspensionen. Es ist möglich, zwei oder mehr Hüllkomponenten unter Verwendung von zwei oder mehreren Lösungen gleichzeitig oder hintereinander auf die zu umhüllende Persauerstoffverbindung aufzubringen. Sofern im genannten Wirbelschichtverfahren zwei oder mehr Lösungen hintereinander auf zu die zu umhüllende Persauerstoffverbindung aufgesprüht werden, lassen sich Reaktionen zwischen den Hüllkomponenten als auch zwischen der zu umhüllenden Persauerstoffverbindung und der Hüllkomponente der die erste Schicht bildenden Verbindung weitgehend vermeiden. Die Technik des Aufbringens einer oder mehrerer Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen Lösung auf zu umhüllende Partikel ist dem Fachmann bekannt — beispielhaft wird auf die EP-A 0 623 553 und DE-OS 43 24 104 verwiesen. Die

Temperatur des zur Fluidisierung und Trocknung verwendeten Gases, üblicherweise Luft, liegt im allgemeinen im Bereich zwischen 30 und 100°C, meistens zwischen 50 und 80°C; bei sehr empfindlichen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Addukten kann es zweckmäßig sein, im unteren Temperaturbereich zu arbeiten. Zur kontinuierlichen Herstellung mehrschichtig umhüllter teilchenförmiger Persauerstoffverbindungen lassen sich übliche Wirbelschichttrockner verwenden. Geeignet sind ringförmige Wirbelschichttrockner oder vorzugsweise rinnenförmige Wirbelschichttrockner mit zwei oder mehr Sprühzonen und, sofern erforderlich, einer Nach Trocknungszone.

Die erfindungsgemäß umhüllten teilchenförmigen Persauerstoffverbindungen, wie insbesondere das umhüllte Natriumpercarbonat, lassen sich als Bleichkomponente in Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmitteln verwenden; zu den genannten Reinigungsmitteln sind außer üblichen Putz- und Scheuermitteln auch Geschirrspülmittel und Zahnprothesenreiniger zu rechnen. Derartige Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmittelzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß das darin enthaltene umhüllte Natriumpercarbonat selbst in Gegenwart von Zeolithen eine unerwartet hohe Lagerstabilität aufweist, so daß es während der üblichen Lagerung derartiger Zusammensetzungen nur zu einem sehr langsamen Verlust an Aktivsauerstoff kommt. Die in Betracht kommenden Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmittel bestehen aus 1 bis 99 Gew.-% der erfindungsgemäß umhüllten Persauerstoffverbindung, insbesondere des umhüllten Natriumpercarbonats, und aus der restlichen Menge bis 100 Gew.-% anderen üblichen Komponenten derartiger Mittel. Unter diesen Komponenten sind insbesondere zu nennen:

1. Oberflächenaktive Mittel aus der Reihe der kationischen, anionischen, nicht-ionischen, amphoteren oder ampholytischen oberflächenaktiven Mittel.
2. Anorganische und/oder organische Builder, deren Hauptwirkung darin besteht, die für die Härte des Wassers verantwortlichen Metallionen zu sequestrieren beziehungsweise komplexieren, beispielsweise Zeolithe, Schichtsilikate, Polyphosphate, Aminopolyessigsäuren und Aminopolyphosphonsäuren sowie Polyoxycarbonsäuren.
3. Alkalische wirkende Komponenten, wie Alkanolamine, und anorganische Elektrolyte, wie Silikate, Carbonate und Sulfate.
4. Bleichaktivatoren aus der Reihe der N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen, wie Tetraacetythyldiamin (TAED) und Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS).
5. Weitere Bestandteile der Mittel können sein, Stabilisatoren für Peroxide, wie insbesondere Magnesiumsalze, Antiredepositionsmittel, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Enzyme, Desinfektionsmittel, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe, Farbstoffe und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes. Bezüglich einzelner unter die Stoffklassen 1 bis 5 zählender Verbindungen wird beispielhaft auf die DE-OS 33 21 082, Seiten 14—30 verwiesen.

Die erfindungsgemäß umhüllten teilchenförmigen Persauerstoffverbindungen zeichnen sich durch eine außergewöhnlich gute Lagerstabilität in Gegenwart üblicher Komponenten von Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln aus. Erfindungsgemäß in der

Umhüllung enthaltene Mg-, Ca- oder Zn-, vorzugsweise Magnesiumverbindungen von Chelatkomplexe bildenden organischen Säuren, führen zu einer deutlich höheren Lagerstabilität als für diesen Zweck bekannte Magnesiumsalze einfacher Mono- und Dicarbonsäuren. Gerade bei Natriumpercarbonat enthaltenden Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln ist die Co-BUILDERwirksamkeit der Hüllkomponente von Bedeutung, weil der Co-BUILDER die bekannte Transportfunktion für Härtebildner ausübt und zudem das Wachstum von Erdalkalimetallcarbonatkristallen begrenzt. Zusätzlich zeigen die erfindungswesentlichen Hüllkomponenten eine gute Co-BUILDERwirksamkeit. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Hüllkomponenten ist deren meist hervorragende biologische Abbaubarkeit; letztere ist bei den Salzen der Hydroxycarbonsäuren wegen ihres niedrigen CSB-Wertes besonders hervorzuheben. Zur Herstellung der erfindungsgemäß umhüllten Persauerstoffverbindungen eignen sich der Fachwelt an sich bekannte Verfahren, wobei die bevorzugt zu verwendenden Wirbelschichtverfahren zu Produkten mit besonders hoher Lagerstabilität führen.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen deutlich die Stabilisierungswirkung der erfindungsgemäßen Umhüllung im Vergleich zu ähnlich aufgebauten vorbekannten Stabilisierungssystemen.

#### Beispiele

##### a) Allgemeine Vorschrift zur Aufbringung einer Umhüllung auf Natriumpercarbonat in der Wirbelschicht

In einem Labor-Wirbelschichttrockner werden auf eine unter Verwendung der Trocknungsluft (Zulufttemperatur 100 bis 110°C) aufgebaute Wirbelschicht aus dem zu umhüllenden Natriumpercarbonat (NaPc) gleichzeitig oder hintereinander die Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen Lösungen aufgesprüht, wobei die Temperatur der Wirbelschicht im Bereich von 40 bis 60°C gehalten wird; nachgetrocknet wird bei 80 bis 90°C. Das Aufsprühen der Lösungen erfolgt unter Verwendung von üblichen Zweistoffdüsen mit Luft als Treibmittel. Die in den Beispielen angegebenen Hüllmengen sind Gew.-% und beziehen sich jeweils auf das eingesetzte Natriumpercarbonat.

##### b) Bestimmung der Lagerstabilität der erfindungsgemäß und zu Vergleichszwecken hergestellten umhüllten Persauerstoffverbindungen in Waschmittelabmischungen

1 g synthetischer Zeolith 4a, der zwecks Aufnahme von Feuchtigkeit 1 Tag bei 30°C und einer relativen Feuchtigkeit von 80% gelagert wurde, und 1 g der umhüllten Persauerstoffverbindung wurden in einem Wasserdampf durchlässigen Polyethylenbeutel gemischt und 7 Tage bei 30°C und 80% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Der Aktivsauerstoffgehalt wurde vor und nach der Lagerung in bekannter Weise bestimmt. Der Oa-Erhalt gilt als Maß für die Lagerstabilität der erfindungsgemäß und zu Vergleichszwecken hergestellten umhüllten Produkte.

#### Beispiel 1

Natriumpercarbonat-Sprühgranulat wurde in der Wirbelschicht bei etwa 60°C mit einer wäßrigen Lösung

Magnesiumcitrat (20 Gew.-%) umhüllt. Der Feststoffanteil an Magnesiumcitrat auf dem so stabilisierten Natriumpercarbonat betrug 10%. Oa-Erhalt nach 7-tägiger Lagerung 87%.

#### Beispiel 2 (nicht-erfindungsgemäß)

Natriumpercarbonat-Sprühgranulat wurde in der Wirbelschicht bei etwa 60°C mit einer wäßrigen Lösung Magnesiumacetat (20 Gew.-%) umhüllt. Der Feststoffanteil an Magnesiumacetat auf dem so stabilisierten Natriumpercarbonat betrug 10%. Oa-Erhalt nach 7-tägiger Lagerung 75%.

#### Beispiel 3

Natriumpercarbonat-Sprühgranulat wurde in der Wirbelschicht bei etwa 60°C mit einer wäßrigen Lösung Magnesiumcitrat (20 Gew.-%) umhüllt. Anschließend wurde gleichfalls in der Wirbelschicht eine Soda und Natriumsilikate enthaltende Lösung, erhalten durch Mischen einer Sodalösung (30 Gew.-%) mit Wasserglas (34 Gew.-%; Modul 3,2) im Mischungsverhältnis Soda zu Na-silikate von 5 zu 2, aufgetragen. Der Feststoffanteil an Magnesiumcitrat auf dem so stabilisierten Natriumpercarbonat betrug 5%, der Feststoffanteil an Soda 5%, der Feststoffanteil an Natriumsilikaten 2%. Oa-Erhalt nach 7-tägiger Lagerung 92%.

#### Beispiel 4

Natriumpercarbonat-Sprühgranulat wurde in der Wirbelschicht bei etwa 60°C mit einer wäßrigen Lösung Magnesiumcitrat umhüllt. Anschließend wurde gleichfalls in der Wirbelschicht eine Natriumsulfat und Natriumsilikate enthaltende Lösung aufgetragen. Der Feststoffanteil an Magnesiumcitrat auf dem so stabilisierten Natriumpercarbonat betrug 5%, der Feststoffanteil an Natriumsulfat 5%, der Feststoffanteil an Natriumsilikaten 2%. Oa-Erhalt nach 7-tägiger Lagerung 93%.

#### Beispiel 5 (nicht-erfindungsgemäß)

Natriumpercarbonat-Sprühgranulat wurde unter Verwendung einer wäßrigen Trinatriumcitratlösung in der Wirbelschicht bei etwa 60°C mit Trinatriumcitrat umhüllt. Der Feststoffanteil des Magnesiumsalzes auf dem so stabilisierten Natriumpercarbonat betrug 10%. Oa-Erhalt nach 7-tägiger Lagerung 79%.

#### Beispiel 6

Natriumpercarbonat-Sprühgranulat wurde in der Wirbelschicht bei etwa 60°C mit dem Magnesiumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure umhüllt. Der Feststoffanteil des Magnesiumsalzes auf dem so stabilisierten Natriumpercarbonat betrug 10%. Oa-Erhalt nach 7-tägiger Lagerung 86%.

#### Beispiel 7

Natriumpercarbonat-Sprühgranulat wurde in der Wirbelschicht bei etwa 60°C mit dem Magnesiumsalz von Glycin umhüllt. Der Feststoffanteil des Magnesiumsalzes auf dem so stabilisierten Natriumpercarbonat betrug 10%. Oa-Erhalt nach 7-tägiger Lagerung 85%.

1. Umhüllte teilchenförmige Persauerstoffverbindung aus einem Kern aus einer Persauerstoffverbindung und einer ein- oder mehrschichtigen Umhüllung aus einer oder mehreren Hüllkomponenten, wobei eine Hüllkomponente ein Salz einer organischen Säure ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein Magnesium-, Calcium- oder Zinksalz einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure enthält. 10
2. Umhüllte Persauerstoffverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein Mg-, Ca- oder Zn-Salz eines Chelatkomplexbildners aus der Reihe der Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Hydroxyphosphonsäuren und Aminophosphonsäuren enthält. 15
3. Umhüllte Persauerstoffverbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein Mg-, Ca- oder Zn-Salz einer Hydroxycarbonsäure aus der Reihe Weinsäure, Citronensäure und Gluconsäure enthält. 20
4. Umhüllte Persauerstoffverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung zweischichtig ist, wobei die eine Schicht als Hüllkomponente ein Mg-, Ca- oder Zn-Salz einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure und die andere Schicht ein oder mehrere Salze aus der Reihe Alkalimetallcarbonat, Alkalimetallbikarbonat, Alkalimetallsulfat und Alkalimetallsilikat enthält. 25 30
5. Umhüllte Persauerstoffverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Persauerstoffverbindung, ausmacht. 35
6. Umhüllte Persauerstoffverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern Natriumpercarbonat der Formel  $2 \text{NaCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  ist.
7. Umhüllte Persauerstoffverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung als Salz einer Chelatkomplexe bildenden organischen Säure im wesentlichen das Magnesiumsalz enthält. 40
8. Verfahren zur Herstellung umhüllter teilchenförmiger Persauerstoffverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 durch gleichzeitiges oder hintereinander erfolgendes Aufbringen einer Umhüllung aus einer oder mehreren Hüllkomponenten auf eine teilchenförmige Persauerstoffverbindung, umfassend Aufsprühen einer oder mehrerer Hüllkomponenten in gelöster oder/und suspendierter Form enthaltender wäßriger Lösungen auf in einer Wirbelschicht befindliche zu umhüllende Partikel und Verdampfen von Wasser unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur von 30 bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung oder Suspension eines Mg-, Ca- oder Zn-Salzes einer chelatkomplexbildenden organischen Säure aufsprüht. 45 50 55 60
9. Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, enthaltend eine  $\text{H}_2\text{O}_2$  freisetzende Persauerstoffverbindung und übliche Bestandteile derartiger Mittel aus der Reihe oberflächenaktiver Mittel, anorganischer und organischer Builder, Bleichaktivatoren, Elektrolyte, pH-regulierender Stoffe, Stabilisatoren, Enzyme, Antiredepositionsmittel, optische Aufheller, Schauminhibitoren, dadurch ge- 65

kennzeichnet, daß es als Persauerstoffverbindung eine umhüllte teilchenförmige Persauerstoffverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der umhüllten Persauerstoffverbindung um umhülltes Natriumpercarbonat handelt und die Umhüllung ein anspruchsgemäßes Magnesiumsalz enthält.

(19) Federal Republic of Germany -- German Patent Office

(12) Offenlegungsschrift

**EARLY DISCLOSURE**  
[Unexamined Patent Application]

(10) Document No.: DE 195 06 004 A1

(51) Intl. Cl.<sup>6</sup>: C 01 B 15/10  
B 01 J 2/16  
C 11 D 3/395

(21) File No.: 195 06 004.0

(22) Application Date: February 22, 1995

(43) Publication Date of Unexamined  
Document on Which No Grant Has  
Taken Place: August 29, 1996

---

(71) Applicant: Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

(72) Inventors: Bewersdorf, Martin, Dr., 63571 Geinhausen, DE;  
Bertsch-Frank, Birgit, Dr., 79613 Rheinfelden, DE;  
Lieser, Thomas, Dr., 63457 Hanau, DE

---

(54) Title of the Invention:

COATED PARTICULATE PEROXYGEN COMPOUNDS  
AND PRODUCTS THAT CONTAIN THEM

(57) Abstract:

The invention concerns particulate peroxygen compounds, such as sodium percarbonate, which are coated with one or more stabilizing components and products that contain these substances, such as detergents, bleaches, cleaners, and disinfectants.

In accordance with the invention, the coating of the peroxygen compounds contains an

Mg, Ca, or Zn salt of an organic acid that forms chelate complexes, preferably an Mg salt of a hydroxy- or aminocarboxylic acid or a hydroxy- or aminophosphonic acid. The stabilizing effect surpasses that of previously known stabilizers with similar structures.

The following information is derived from documents submitted by the applicant.

Federal Printing Office 07. 96 602 035/69 10/26

---

## SPECIFICATION

The invention concerns coated particulate peroxygen compounds and products that contain them. Peroxygen compounds are compounds which in aqueous phase liberate hydrogen peroxide, in particular, sodium percarbonate with the formula  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  [*We verified this as the correct formula. They later give it twice as  $2 \text{NaCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ , which is wrong -- Tr. Ed.*]. The coating of the individual particles of the peroxygen compound serves the purpose of increasing storage stability in the presence of other components contained in detergents, bleaches, cleaners, and disinfectants.

Peroxygen compounds which liberate hydrogen peroxide in aqueous phase, especially such compounds as perborates and sodium percarbonate, are used as active oxygen components in detergents, bleaches, cleaners, and disinfectants. The storage stability of the active oxygen compound (and this applies especially to sodium percarbonate) in products of these types is often inadequate in hot and moist environments in the absence of special stabilizers, depending on the composition of the products. To remedy these deficiencies, stabilizers are often added during production of the peroxygen compound, and/or components with a stabilizing effect are applied to the particulate peroxygen compound in the form of a single-layer or multilayer coating.



Various substances have already been proposed for stabilizing peroxygen compounds, such as sodium percarbonate, by the application of a coating. For example, it has long been known that particulate peroxygen compounds can be sprayed with a sodium silicate solution and then dried; however, the stabilization achieved in this way no longer satisfies the requirements now placed on such products. Numerous methods for the effective stabilization of sodium percarbonate with the use of boron compounds, such as boric acids, borates, and perborates, have also been published, but despite a good stabilizing effect, the market has shown more and more interest in peroxygen compounds stabilized without boron. Another alternative for the stabilization of sodium percarbonate by coating consists in the use of a mixed compound based on sodium carbonate with other mineral salts, such as sodium bicarbonate and/or sodium sulfate, or a mixture of sodium carbonate, sodium sulfate, and a sodium silicate (see DE Patent 26 22 610).

Another class of coating components is described in US Patent 4,325,933, according to which stabilization is accomplished by treating the sodium percarbonate with an aqueous solution of a salt of an alkaline-earth metal, preferably magnesium sulfate or magnesium chloride. The explanation offered in this document for the stabilizing effect is the formation of magnesium carbonate, which reduces the hygroscopicity of sodium percarbonate. However, it was found that products stabilized in this way do not have adequate storage stability in detergents that contain zeolites.

WO 93/24,604 describes a two-layer coating of active substrates, including peroxygen compounds of the series of percarbonates, perphosphates, perborates, permonosulfates, and percarboxylates. The first coating layer is an alkali-metal carbonate or bicarbonate, and the second coating layer is a metallic salt of an inorganic acid. Sulfates, phosphates, or carbonates

of metals of groups II and III of the periodic table, especially magnesium, zinc, or aluminum salts, are preferred for forming the second coating layer. Magnesium sulfate is also an essential component of the single-layer or multilayer coating of sodium percarbonate in accordance with EP 0 623 553 A. The coating contains a silicate, magnesium sulfate, and an alkali-metal salt of the series of carbonates, bicarbonates, and sulfates. In two-layer coatings in accordance with EP 0 623 553 A, it is considered essential that magnesium sulfate be present as the outer layer of the coating. DE-OS 43 24 104 describes a very similar composition of the coating of sodium percarbonate. Besides sodium carbonate and a silicate, the coating contains a magnesium salt of the series of salts of sulfuric acid, hydrochloric acid, and carboxylic acids with 1 to 4 C atoms; according to a preferred embodiment, the coating consists of two layers, of which the inner layer contains the magnesium salt.

EP 0 407 189 B describes a stabilized sodium percarbonate composition. The stabilizing components present in this composition are (A) at least one saturated or unsaturated aliphatic or alicyclic mono- or dicarboxylic acid with 6 to 20 carbon atoms or their salts and (B) at least one component of the series of sulfates, nitrates, and silicates or the alkali metals and alkaline-earth metals, such that at least one of the two components (A) and (B) forms a coating. Both component (A) and component (B) can be present in the form of the magnesium or calcium salt. The examples given in the cited document reveal that the stabilizing effect is apparently due to the combination of a magnesium salt and a hydrophobic component. The hydrophobic component results in a correspondingly high COD (Chemical Oxygen Demand) value, which is seen as a disadvantage for economic reasons.

Another possibility for stabilizing sodium percarbonate by the application of a coating is the use of an alkali-metal citrate as a component of the coating (EP 0 546 815 A). Although the

use of sodium citrate as a coating component produces satisfactory storage stability of sodium percarbonate, there is still a need to increase the stability even further.

As is well known, peroxygen compounds can be stabilized even during their production. For example, US Patent 4,409,197 describes a method for producing sodium percarbonate from sodium carbonate and hydrogen peroxide, in which the reaction occurs in the presence of a phosphonate that forms chelate complexes and a magnesium salt, such as Mg sulfate or Mg chloride. EP 0 021 498 A describes an alternative method for stabilizing sodium percarbonate during the production process with the use of polymers based on hydroxycarboxylic acids or their salts, including salts of alkaline-earth metals. Although the products described in the cited document can also have a coating of inorganic salts, it should be noted that the coating does not contain the polymeric compounds that contain hydroxyl and carboxyl groups and that are capable of complexing. The sodium percarbonate produced according to EP 0 021 498 A and US 4,409,197 does not meet present requirements with respect to stability.

Accordingly, the objective of the present invention is to specify another alternative for stabilizing particulate peroxygen compounds, especially sodium percarbonate, in which use is made of the already well-known effectiveness of alkaline-earth salts as components of the coating. In addition, the coating should have not only a good stabilizing effect but also high biodegradability of the organic components of the coating.

Coated particulate peroxygen compounds were discovered which consist of a core comprising a peroxygen compound and a single-layer or multilayer coating comprising one or more coating components, one of which is a salt of an organic acid. The coated particulate peroxygen compounds are characterized by the fact that the coating contains a magnesium, calcium, or zinc salt, preferably a magnesium salt, of an organic acid that forms chelate

complexes. With respect to acids that form chelate complexes and contain more than one acid group, all of the acid groups may be present in the form of a salt of Mg, Ca, or Zn, but at least some of the acid groups must be present in this form.

Any particulate peroxygen compounds that liberate hydrogen peroxide in the presence of water can be used. Therefore, we are referring to peroxygen compounds which per se contain a peroxo structure or which represent a hydrogen peroxide adduct of an organic or inorganic compound. Examples that can be cited are peroxygen compounds and hydrates of peroxygen compounds of the series of alkali-metal percarbonates, alkali-metal and alkaline-earth-metal perborates, such as sodium perborate monohydrate and sodium perborate tetrahydrate, alkali-metal persilicates, alkali-metal perphosphates and perpyrophosphates, alkali-metal monopersulfates, alkali-metal and alkaline-earth metal peroxides, and  $\text{H}_2\text{O}_2$  adducts of nitrogen-containing organic compounds, such as urea. The coating of the invention is also suitable for increasing the storage stability of powdered hydrogen peroxide adducts of silicic acids and silicates. The coating of the invention is especially suitable for stabilizing sodium percarbonate with the general formula  $2 \text{NaCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  [*sic; should be  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  -- Tr. Ed.*].

The coating of particulate peroxygen compounds of the invention contains one or more salts in one or more coating layers, and at least one Mg, Ca, or Zn salt of an organic acid that forms chelate complexes must be present. The acid that forms chelate complexes can be of low or high molecular weight and has at least one but preferably two or more acid groups, especially carboxyl or phosphonate groups. Besides the acid group or groups, preferred acid chelating agents contain one or more hydroxyl or amino groups; preferred acid chelating agents are thus substances of the series of hydroxycarboxylic acids, aminocarboxylic acids, hydroxyphosphonic acids, and aminophosphonic acids.

Examples of suitable hydroxycarboxylic acids are glycolic acid, lactic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, gluconic acid, and other sugar acids, hydroxyl-containing and carboxyl-containing oligomeric or polymeric derivatives of oligosaccharides or polysaccharides produced by oxidation of the oligosaccharides or polysaccharides, and synthetic polymers and copolymers that contain hydroxyl and carboxyl groups, such as polymers of  $\alpha$ -hydroxyacrylic acid.

The aminocarboxylic acid chelating agents are  $\alpha$ -amino acids, such as glycine, but preferably so-called aminopolycarboxylic acids, especially nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, and diethylenetriamine pentaacetic acid.

The hydroxy- and aminophosphonic acids include especially compounds with two or more phosphonic acid groups. Examples are hydroxyalkane diphosphonic acids, such as 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, aminotri(methylenephosphonic acid), alkylenediaminetetra(methylenephosphonic acid), and dialkylenetriaminepenta(methylenephosphonic acid).

Besides the Mg, Ca, or Zn salt of an organic acid that forms chelate complexes, the coating can contain other well-known coating components, such as the prior-art coating components discussed above, in the same or additional layers. Preferred classes of substances in this connection are sulfates, carbonates, bicarbonates, borates, perborates, chlorides, and silicates of alkali metals and magnesium.

The amount of the coating adhering to the peroxygen compound is generally 0.5 to 25 wt.% of the peroxygen compound. Although it is possible to produce particles with a coating of less than 0.5 wt.% or greater than 25 wt.%, products of the former description exhibit only moderate storage stability, and products of the latter description have a reduced content of active oxygen in accordance with the increasing amount of coating material. In preferred coated

particulate peroxygen compounds, the coating amounts to about 1-15 wt.% of the peroxygen compound and this amount is distributed in one or more layers, preferably two layers. In addition to the salts of an organic acid that form chelate complexes in accordance with the invention, the coating can also contain production-related reaction products of these salts with other components of the coating.

An especially preferred embodiment of the coated particulate peroxygen compounds of the invention has a two-layer coating, in which one layer contains a salt of an organic acid that forms chelate complexes in accordance with the invention, and a second layer contains an alkali-metal silicate and, in addition, at least one salt from the series of alkali-metal sulfates, alkali-metal carbonates, alkali-metal bicarbonates, and alkali-metal chlorides. In this connection, an alkali metal means Li, Na, or K, but sodium is preferred.

The previously acknowledged document DE-OS 43 24 104 mentions aminopolycarboxylic acids or phosphonic acid compounds or their salts that form chelate complexes as optional components of the coating. However, this document fails to suggest that magnesium, calcium, or zinc salts of these classes of substances, both alone and in combination with other stabilizers, are especially effective as stabilizing coating components for peroxygen compounds.

In sodium percarbonate coated in accordance with the invention, the sodium percarbonate core can be produced by a standard crystallization process, by the reaction of particulate sodium carbonate with a hydrogen peroxide solution, or by a so-called fluidized bed process, in which an aqueous hydrogen peroxide solution and an aqueous sodium carbonate solution are sprayed onto nuclei of the peroxygen compound in a fluidized bed, which are smaller than the particles to be produced, with simultaneous evaporation of water. To obtain the same storage stability of a sodium percarbonate produced by a fluidized bed process as a sodium percarbonate produced by

crystallization, a thinner coating layer can generally be applied to achieve stabilization. In a preferred sodium percarbonate coated in accordance with the invention, the coating contains a magnesium salt of the invention in an amount of 0.5 to 10 wt.% in the case of a single-layer coating. In the case of a two-layer coating, one layer contains a magnesium salt of the invention in an amount of 0.5 to 6 wt.%, and the second layer contains it in an amount of 0.5 to 8 wt.%; preferably, each layer contains at least 1-5 wt.% of coating components, based on the peroxygen compound in each case.

Processes commonly used for applying a coating layer on products to be stabilized include processes carried out in a mixer, in which the product to be stabilized, possibly after it has been moistened, is treated with powdered stabilizers, and so-called fluidized bed processes, in which the coating components in the form of an aqueous solution are sprayed onto the product to be stabilized, which is in the fluidized bed, and the water introduced with the aqueous coating solution is simultaneously evaporated. It was found that the coating of sodium percarbonate with the coating components of the invention in a fluidized bed leads to a product with much greater storage stability than coating in a mixer.

A preferred process for producing coated particulate peroxygen compounds consists in spraying aqueous solutions that contain one or more coating components in dissolved and/or suspended form onto particles to be coated in a fluidized bed and evaporating the water while maintaining a fluidized bed temperature of 30-100°C. In accordance with the invention, one of the solutions or suspensions to be sprayed contains a magnesium, calcium, or zinc salt of an organic acid that forms chelate complexes. Alternatively, the essential compound of the invention can be formed in situ from a solution or suspension of an Mg, Ca, or Zn salt or hydroxide and a solution of an organic acid that forms chelate complexes, or of an alkali-metal

salt of such an acid, e.g., by spraying these solutions or possibly suspensions with the use of a three-component nozzle with external mixing of the sprayed solutions/suspensions. It is possible to apply two or more coating components simultaneously or successively to the peroxygen compound to be coated with the use of two or more solutions. If two or more solutions are to be sprayed in succession onto the peroxygen compound to be coated in the specified fluidized bed process, reactions between the coating components and between the peroxygen compound to be coated and the coating component of the compound that forms the first layer of the coating can be largely avoided. The expert is already familiar with the technology of applying an aqueous solution that contains one or more coating components to particles to be coated (for example, see EP 0 623 553 A and DE-OS 43 24 104). The temperature of the gas used for fluidizing and drying, usually air, is generally 30-100°C, and usually 50-80°C; when very sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adducts are involved, it can be advantageous to work in the lower temperature range. Standard fluidized bed driers can be used for the continuous production of particulate peroxygen compounds with multilayer coatings. Suitable fluidized bed driers are annular fluidized bed driers or preferably trough-like fluidized bed driers with two or more spray zones and, if necessary, a final drying zone.

The coated particulate peroxygen compounds of the invention, including especially coated sodium percarbonate, can be used as bleaching components in detergents, cleaners, bleaches, and disinfectants; the aforesaid cleaners include not only standard cleansers and scouring agents but also dishwashing agents and denture cleaners. Detergent, cleaner, bleaching, and disinfectant compositions of these types are distinguished by the fact that the coated sodium percarbonate they contain exhibits unexpectedly good storage stability even in the presence of zeolites, so that there is only a very slow loss of active oxygen during the usual storage of these compositions.



The detergents, cleaners, bleaches, and disinfectants in question contain 1-99 wt.% of the coated peroxygen compound of the invention, especially coated sodium percarbonate, and other customary components of such products account for the remaining components up to 100 wt.%.

These other components include especially the following:

1. Surface-active agents from the series of cationic, anionic, nonionic, amphoteric, or ampholytic surfactants.
2. Inorganic and/or organic builders, whose principal effect consists in sequestering or complexing the metal ions responsible for the hardness of the water, for example, zeolites, phyllosilicates, polyphosphates, aminopolyacetic acids and aminopolyphosphonic acid, and polycarboxylic acids.
3. Alkalizing components, such as alkanolamines, and inorganic electrolytes, such as silicates, carbonates, and sulfates.
4. Bleach activators from the series of N-acyl compounds and O-acyl compounds, such as tetraacetythylenediamine (TAED) and nonanoyloxybenzene sulfonate (NOBS).
5. Additional components of the products can include stabilizers for peroxides, including especially magnesium salts, antiredeposition agents, optical brighteners, antifoaming agents, enzymes, disinfectants, corrosion inhibitors, fragrances, dyes, and agents for regulating pH.

Individual compounds that belong to substance classes 1 to 5 are described, for example, in DE-OS 33 21 082, pp. 14-30.

The particulate peroxygen compounds coated in accordance with the invention are distinguished by exceptionally good storage stability in the presence of customary components of detergents, bleaches, cleaners, and disinfectants. The Mg, Ca, or Zn salts contained in the coating in accordance with the invention, which are Mg, Ca, or Zn salts (preferably magnesium

compounds) of organic acids that form chelate complexes, produce significantly greater storage stability than the magnesium salts of simple mono- and dicarboxylic acids that were previously known for this purpose. The co-builder activity of the coating component is important especially in the case of detergents, bleaches, and cleaners that contain sodium percarbonate, because the co-builder performs the well-known transport function for salts that cause hardness and, in addition, limits the growth of crystals of alkaline-earth metal carbonates. In addition, the essential coating components in accordance with the invention show good co-builder activity. Another advantage of the coating components of the invention is their usually outstanding biodegradability, which is especially noteworthy in the case of the salts of hydroxycarboxylic acids due to their low COD value. Methods that are already well known to those skilled in the art are suitable for producing the coated peroxygen compounds of the invention, and the preferred method, i.e., the fluidized bed process, produces products with especially good storage stability.

The following actual examples and comparison examples clearly demonstrate the stabilizing affect of the coating in accordance with the invention in comparison to previously known, similarly designed stabilizing systems.

## **EXAMPLES**

### **(a) General directions for applying a coating on sodium percarbonate in a fluidized bed**

In a laboratory fluidized bed drier, aqueous solutions containing the coating components are simultaneously or successively sprayed onto a fluidized bed, which consists of sodium percarbonate (NaPc) to be coated and is produced with the use of drying air (feed air temperature 100-110°C). The temperature of the fluidized bed is maintained in the range of 40-60°C, and the

final drying is carried out at 80-90°C. The solutions are sprayed by standard pneumatic two-component nozzles. The coating amounts specified in the examples are in wt.% and in each case are based on the amount of sodium percarbonate used.

(b) Determination of the storage stability of detergent mixtures that contain coated peroxygen compounds produced in accordance with the invention or coated peroxygen compounds produced for purposes of comparison

1 g of synthetic zeolite 4A, which was stored for 1 day at 30°C and 80% relative humidity to allow it to absorb moisture, and 1 g of the coated peroxygen compound were mixed in a water vapor-permeable polyethylene bag and stored for 7 days at 30°C and 80% relative humidity. The active oxygen (Oa) content was determined by well-known means before and after storage. The residual Oa is a measure of the storage stability of the coated products produced in accordance with the invention or produced for purposes of comparison.

#### ACTUAL EXAMPLE 1

Sodium percarbonate granules produced by spray granulation were coated with an aqueous solution of magnesium citrate (20 wt.%) in a fluidized bed at about 60°C. The solids content of magnesium citrate on the sodium percarbonate stabilized in this way was 10%. Residual Oa after 7 days of storage: 87%.

#### EXAMPLE 2 (Not in Accordance with the Invention)

Sodium percarbonate granules produced by spray granulation were coated with an aqueous

solution of magnesium citrate (20 wt.%) in a fluidized bed at about 60°C. The solids content of magnesium citrate on the sodium percarbonate stabilized in this way was 10%. Residual Oa after 7 days of storage: 75%.

#### ACTUAL EXAMPLE 3

Sodium percarbonate granules produced by spray granulation were coated with an aqueous solution of magnesium citrate (20 wt.%) in a fluidized bed at about 60°C. A solution of sodium carbonate and sodium silicates, which was obtained by mixing a sodium carbonate solution (30 wt.%) with sodium silicate (34 wt.%; modulus 3.2) in a mixing ratio of sodium carbonate to Na silicates of 5 to 2, was then applied in the fluidized bed. The solids content of magnesium citrate on the sodium percarbonate stabilized in this way was 5%, the solids content of sodium carbonate was 5%, and the solids content of sodium silicates was 2%. Residual Oa after 7 days of storage: 92%.

#### ACTUAL EXAMPLE 4

Sodium percarbonate granules produced by spray granulation were coated with an aqueous solution of magnesium citrate (20 wt.%) in a fluidized bed at about 60°C. A solution containing sodium sulfate and sodium silicates was then applied in the fluidized bed. The solids content of magnesium citrate on the sodium percarbonate stabilized in this way was 5%, the solids content of sodium sulfate was 5%, and the solids content of sodium silicates was 2%. Residual Oa after 7 days of storage: 93%.

#### EXAMPLE 5 (Not in Accordance with the Invention)

#### EXAMPLE 5 (Not in Accordance with the Invention)

Sodium percarbonate granules produced by spray granulation were coated with an aqueous solution of trisodium citrate in a fluidized bed at about 60°C. The solids content of the magnesium salt on the sodium percarbonate stabilized in this way was 10%. Residual Oa after 7 days of storage: 79%.

#### ACTUAL EXAMPLE 6

Sodium percarbonate granules produced by spray granulation were coated with the magnesium salt of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid in a fluidized bed at about 60°C. The solids content of the magnesium salt on the sodium percarbonate stabilized in this way was 10%. Residual Oa after 7 days of storage: 86%.

#### ACTUAL EXAMPLE 7

Sodium percarbonate granules produced by spray granulation were coated with the magnesium salt of glycine in a fluidized bed at about 60°C. The solids content of the magnesium salt on the sodium percarbonate stabilized in this way was 10%. Residual Oa after 7 days of storage: 85%.

## CLAIMS

1. Coated particulate peroxygen compound, which comprises a core that consists of a peroxygen compound and a single-layer or multilayer coating that consists of one or more coating components, one of which is a salt of an organic acid, characterized by the fact that the coating contains a magnesium, calcium, or zinc salt of an organic acid that forms chelate complexes.
2. Coated peroxygen compound in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the coating contains an Mg, Ca, or Zn salt of a chelating agent from the series of hydroxycarboxylic acids, aminocarboxylic acids, hydroxyphosphonic acids, and aminophosphonic acids.
3. Coated peroxygen compound in accordance with Claim 1 or Claim 2, characterized by the fact that the coating contains an Mg, Ca, or Zn salt of a hydroxycarboxylic acid from the series tartaric acid, citric acid, and gluconic acid.
4. Coated peroxygen compound in accordance with any of Claims 1 to 3, characterized by the fact that the coating is a two-layer coating, in which one layer contains a Mg, Ca, or Zn salt of an organic acid that forms chelate complexes as the coating component, and the other layer contains one or more salts from the series of alkali-metal carbonates, alkali-metal bicarbonates, alkali-metal sulfates, and alkali-metal silicates. *[This is not at all what was stated about this preferred embodiment in col. 4, lines 46-49, which reads as follows: " .... and a second layer contains an alkali-metal silicate and, in addition, at least one salt from the series of alkali-metal sulfates, alkali-metal carbonates, alkali-metal bicarbonates, and alkali-metal chlorides." Thus, an alkali-metal silicate is mandatory according to this statement, but optional according to Claim 4. In addition, Claim 4 fails to mention alkali-metal chlorides as an option -- Tr. Ed.]*

5. Coated peroxygen compound in accordance with any of Claims 1 to 4, characterized by the fact that the coating is 1-15 wt.%, based on the peroxygen compound.

6. Coated peroxygen compound in accordance with any of Claims 1 to 5, characterized by the fact that the core consists of sodium percarbonate with the formula  $2 \text{NaCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  [*sic; should be  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  -- Tr. Ed.*].

7. Coated peroxygen compound in accordance with any of Claims 1 to 6, characterized by the fact that the coating contains essentially the magnesium salt as the salt of the organic acid that forms chelate complexes.

8. Method for producing coated particulate peroxygen compounds in accordance with any of Claims 1 to 7 by simultaneous or successive application of a coating that consists of one or more coating components on a particulate peroxygen compound, wherein aqueous solutions that contain one or more coating components in dissolved and/or suspended form are sprayed onto the particles that are to be coated in a fluidized bed, and the water is evaporated, while a fluidized bed temperature of 30-100°C is maintained, characterized by the fact that an aqueous solution or suspension of an Mg, Ca, or Zn salt of an organic acid that forms chelate complexes is sprayed.

9. Detergents, bleaches, cleaners, and disinfectants, which contain a peroxygen compound that liberates  $\text{H}_2\text{O}_2$  and other customary components of products of this type that belong to the following classes of substances: surface-active agents, inorganic and organic builders, bleach activators, electrolytes, pH-regulating substances, stabilizers, enzymes, antiredeposition agents, and antifoaming agents, characterized by the fact that the peroxygen compound contained in these products is a coated particulate peroxygen compound.

10. Product in accordance with Claim 9, characterized by the fact that the coated

peroxygen compound is coated sodium percarbonate, and that the coating contains a magnesium salt in accordance with the claims.